

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ТРИФТОРИДОМ БРОМА**Н.А. Михайлова

Научный руководитель: С.И. Ивлев, ассистент

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kolibri2132435@mail.ru**KINETICS OF REACTIONS OF INTERACTION OF ALKALINE METAL CHLORIDES WITH
BROMINE TRIFLUORIDE**N.A. Mihailova

Scientific Supervisor: S.I. Ivlev, assistant

Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

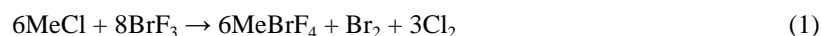
E-mail: kolibri2132435@mail.ru

Annotation. The article deals with the kinetics of synthesis of alkali metal tetrafluorobromates using bromine trifluoride and alkali metal chlorides. The study was carried out in a series of experiments with different reaction times and the data obtained was used to build a dependence of conversion rate on time. Studies of the reaction mixture composition were carried out using an X-ray fluorescent analysis. Then the data were processed according to the equations of heterogeneous kinetics, and the values of rate constants were determined.

В настоящее время альтернативой традиционным фторокислителям является применение тетрафтороброматов щелочных металлов. Они представляют собой твердые вещества, обладающие малой реакционной способностью при нормальных условиях, но проявляющие сильные окислительные свойства при плавлении [1]. Тетрафтороброматы щелочных металлов многими авторами рассматривались как прекрасный высокотемпературный фторирующий агент [2].

Одним из вопросов первостепенной важности при синтезе и применении тетрафтороброматов в промышленности является знание кинетических закономерностей в качестве неотъемлемой части технологического процесса. В данной работе проведено исследование кинетических закономерностей синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, а именно: тетрафторобромата калия, тетрафторобромата рубидия и тетрафторобромата цезия.

Для синтеза этих соединений применялся так называемый жидкофазный метод, основанный на взаимодействии жидкого трифторида брома с галогенидами щелочных металлов (в данной работе применялись хлориды KCl, RbCl, CsCl). Синтез протекал согласно следующей схеме [3]:



В ходе синтеза производили интенсивное перемешивание реакционной смеси для более равномерного протекания реакции. Для остановки процесса в определённые промежутки времени в реакционную

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

систему приливали бром. Поскольку плотность жидкого брома выше плотности BrF_3 , то непрореагировавший к этому моменту трифторид брома вытеснялся в верхнюю часть реакционной зоны, в результате чего реакция останавливалась. Далее трифторид брома, а также основную часть трифторида брома удаляли из системы с использованием тefлоновой пипетки. Остатки брома, сорбированные твёрдой фазой, удалялись посредством вакуумной отгонки. После этого твёрдая фаза, состоящая из смеси тетрафторобромата, промежуточного фторида и исходного хлорида щелочного металла, подвергалась гидролизу в герметичной тefлоновой колбе. Далее из раствора после гидролиза отбирали аликвоту и определяли концентрацию брома и щелочного металла в соответствующем тетрафторобромате посредством рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL Quant'X (Thermoscientific, США). По описанной выше методике была проведена серия экспериментов при различном времени реагирования, и по полученным данным были построены зависимости степени превращения исходных хлоридов в тетрафтороброматы в зависимости от времени. Пример полученной зависимости для реакции синтеза KBrF_4 представлен на рисунке 1.

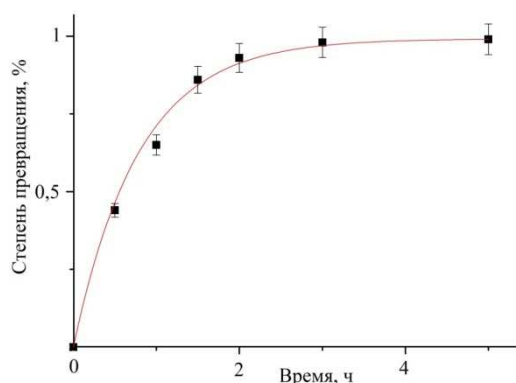


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени в ходе синтеза KBrF_4

Аппроксимация полученных данных проводилась в программном комплексе Origin с использованием экспоненциальной функции. Вид полученной аналитической зависимости для всех случаев тетрафтороброматов представлен следующей формулой:

$$\alpha(\tau) = 0,99178 - 0,99177 \cdot e^{-\frac{\tau}{0,7911}}$$

$$\alpha(\tau) = 0,51117 - 0,51117 \cdot e^{-\frac{\tau}{0,82248}}$$

$$\alpha(\tau) = 0,66553 - 0,66553 \cdot e^{-\frac{\tau}{1,14773}}$$

Далее полученные аналитические зависимости применялись для определения констант скорости реакций синтеза по дифференциальному методу, основанному на определении скорости реакции на небольшом промежутке времени [4] с использованием следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \ln w_{cp1} = \ln k + n \ln \alpha_1 \\ \ln w_{cp2} = \ln k + n \ln \alpha_2 \end{cases}$$

где $w_{cp} = \alpha'(\tau)$. $\alpha'(\tau) = 0,58 \cdot e^{-\frac{\tau}{1,14773}}$

Соответствующая производная для всех случаев равна:

$$\alpha'(\tau) = 1,25 \cdot e^{\frac{-\tau}{0,7911}}$$

$$\alpha'(\tau) = 0,62 \cdot e^{\frac{-\tau}{0,82248}}$$

$$\alpha'(\tau) = 0,58 \cdot e^{\frac{-\tau}{1,14773}}$$

По полученным значениям средней скорости, степени превращения и заданному времени, решив соответствующую систему уравнений, были найдены константы скоростей. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения констант скорости для реакций синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов

Продукт реакции (1)	Значение константы скорости
KBrF ₄	1,250554
RbBrF ₄	0,809788
CsBrF ₄	0,674369

Таким образом, можно сделать вывод, что значение константы скорости реакций синтеза тетрафтороброматов при условиях эксперимента уменьшается в группе щелочных металлов при переходе от калия к цезию. Данный вывод хорошо согласуется с данными, полученными ранее по косвенному методу с использованием времени полупревращения, представленными в работе [5]. Так как это исследование проводилось прямым способом, то полученные здесь результаты следует считать более точными по сравнению с косвенным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.N. Mitkin. Physical–chemical basis for application of fluoroxidants in noble metal analytical chemistry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2001. – Vol. 56. – P. 135–175.
2. Опаловский А.А. Фторгалогенаты щелочных металлов // Успехи химии. 1967. – Т.36. – Вып. 10. – С. 1673–1700.
3. Шагалов В.В. Дисс. «Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия» канд. Хим. наук. Томск: ТПУ, 2010. – 156 с.
4. А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов. Химическая кинетика гетерогенных процессов. – Томск: Издательство ТПУ, 2014. – 99 с.
5. Волошин И.В., Лизунов А.И. Кинетические закономерности процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов. // «Химия и химическая технология»: Труды XIII Всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием. – Томск, – 2012 г. – Т. 2. – С. 138–140.